

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32870

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	L P G	8933-4 J		
77/06	L Q U	9286-4 J		
C 0 9 K 19/38		6742-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平3-208957

(22)出願日 平成3年(1991)7月26日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 井上 俊英

愛知県名古屋市港区大江町9番地1 東レ

株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 岩元 正聡

愛知県名古屋市港区大江町9番地1 東レ

株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 富樫 修

愛知県名古屋市港区大江町9番地1 東レ

株式会社名古屋事業場内

(74)代理人 弁理士 篠田 巖

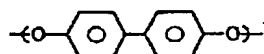
(54)【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

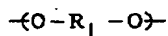
【構成】(A) 下記構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)からなる液晶ポリエステル樹脂1~99重量%と(B)ヘキサメチレンテレフタルアミド単位(V)とヘキサメチレンアジパミド単位(VI)とから



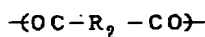
..... (I)



..... (II)



..... (III)



..... (IV)

なり、(V)/(VI)の重量比が30/70~59/41である結晶性半芳香族ポリアミド樹脂99/1重量%からなる液晶ポリエステル樹脂組成物。

【化1】

【効果】ウェルド強度と耐熱性が高くエンジニアリング樹脂として多用性に富む液晶ポリエステル樹脂組成物を

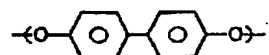
得ることができる。

【請求項1】 (A) 下記構造単位 (I), (II), (III), (IV) からなる液晶ポリエステル樹脂 (A) 1~99重量%と

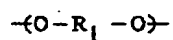
キサメチレンアジパミド単位 (VI) からなり、(V) / (VI) の重量比が 30/70 ~ 59/41 である結晶性半芳香族ポリアミド樹脂 99 ~ 1 重量% からの液晶ポリエステル樹脂組成物。

$$\text{---}(\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO})\text{---}$$

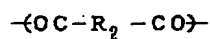
SECRET (U)



..... (11)

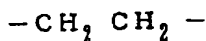
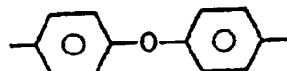
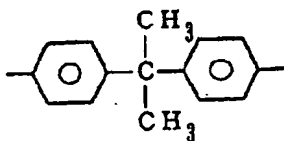
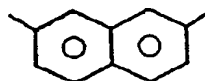
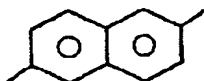
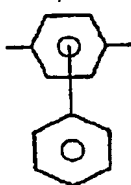
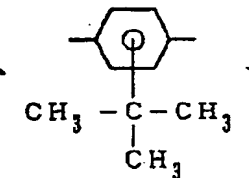
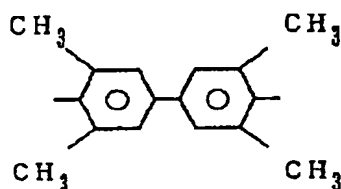


... (11)

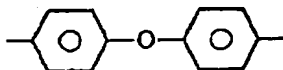
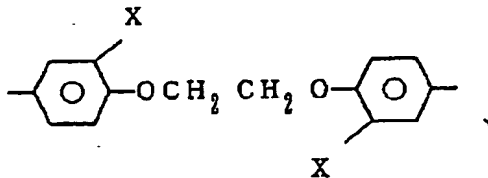
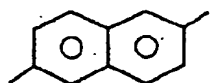
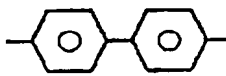
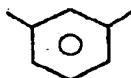


..... (17)

【化2】



【化3】

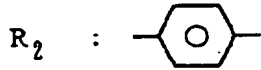
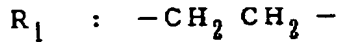


3

から選ばれた一種以上の基を示す。また式中Xは水素原子又は塩素原子を示す。)

【請求項2】液晶ポリエステル樹脂(A)の上記構造単位(III)、(IV)中の $R_1$ 、 $R_2$ が

【化4】

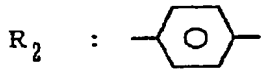
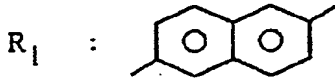


$$|Tm + 5.89x - 385.5| < 10 \dots (1)$$

ここに(1)式中のxは構造単位(III)の[(I) + (II) + (III)]に対する割合(モル%)を示す。

【請求項3】液晶ポリエステル樹脂(A)の上記構造単位(III)、(IV)中の $R_1$ 、 $R_2$ が、

【化5】



$$|Tm + 7.70x - 374.4| < 10 \dots (2)$$

ここに(2)式中のxは構造単位(III)の[(I) + (II) + (III)]に対する割合(モル%)を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた耐熱性および異方性の小さな液晶ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマが数多く開発されているが、なかでも光学異方性の液晶ポリマが優れた耐薬品性と機械的性質を有する点で注目されている(特開昭51-8395号公報、特開昭49-72393号公報)。

【0003】そして、上記液晶ポリマとしては例えばp-ヒドロキシ安息香酸にポリエチレンテレフタレートと共重合した液晶ポリエステル(特開昭49-72393号公報)、p-ヒドロキシ安息香酸に4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、イソフタル酸を共重合した液晶ポリエステル(特開昭57-24407号公報)及びp-ヒドロキシ安息香酸に2,6-ヒドロキシナフトエ酸を共重合したポリエステル(特開昭63-3888号公報)などが知られている。

【0004】しかしながら一般に、サーモトロピック液

4

であり、構造単位[(I) + (II)]が[(I) + (II) + (III)]の60~95モル%、構造単位(III)が[(I) + (II) + (III)]の40~50モル%、構造単位(I)/(II)のモル比が75/25~95/5であり、かつ融点( $T_m$ , °C)が(1)式を満足し、対数粘度が1.0~3.0dl/gである請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

であり、構造単位[(I) + (II)]が[(I) + (II) + (III)]の80~99モル%、構造単位(III)が[(I) + (II) + (III)]の20~1モル%、構造単位(I)/(II)のモル比が75/25~95/5、(II)/(III)のモル比が90/10~40/60であり、かつ融点( $T_m$ , °C)が(2)式を満足し、対数粘度が3.0~10.0dl/gである請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

30

晶ポリエステルは、成形品の機械的異方性が大きいという問題を有している。この機械的異方性を減少させる方法としては、サーモトロピック液晶ポリエステルに等方性の熱可塑性ポリマをブレンドする方法が知られている(特開平1-252657号公報)。一方、サーモトロピック液晶ポリエステルに結晶性のポリフタルアミドをブレンドしてポリフタルアミドの成形性を改善することも知られている(欧州特許出願395414号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、サーモトロピック液晶ポリエステルにこれらの等方性の熱可塑性ポリマをブレンドすると液晶ポリエステルの優れた熱的性質が低下し、機械的異方性の低下も必ずしも十分ではないことがわかった。よって、本発明は上述の問題点を解決し、機械的異方性の小さい液晶ポリエステル組成物の取得を課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、

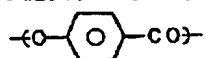
(A) 下記構造単位(I), (II), (III), (IV)からなる液晶ポリエステル樹脂1~9重量%と  
(B) ヘキサメチレンテレフタルオミド単位(V)とヘキサメチレンアジパミド単位(VI)からなり、(V)/(VI)の重量比が30/70~59/41である結

50

晶性半芳香族ポリアミド樹脂99～1重量%からなる液晶ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

[0007]

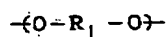
[化6]



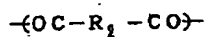
..... (I)



..... (II)



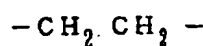
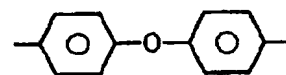
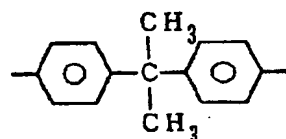
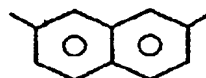
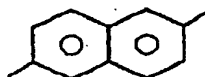
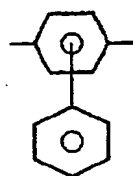
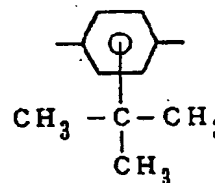
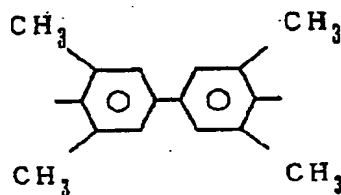
..... (III)



..... (IV)

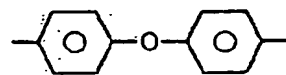
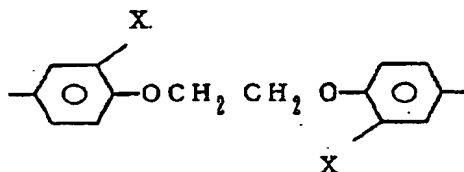
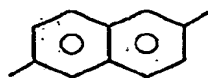
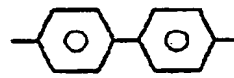
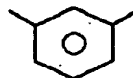
(ただし式中のR<sub>1</sub>は

[化7]



から選ばれた一種以上の基を示し、R<sub>2</sub>は

[化8]



から選ばれた一種以上の基を示す。また式中xは水素原子または塩素原子を示す。)

【0008】本発明における液晶ポリエステル樹脂

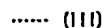
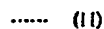
(A)の上記構造単位(I)は、p-ヒドロキシ安息香 50

酸から生成したポリエステルの構造単位を、上記構造単位(II)は4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位を、上記構造単位(III)は3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキ

(I)、(II)、(III)および(IV)からなる共重合体である。上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は任意である。

(イ) 上記構造単位 (I I I) がエチレングリコールから生成した構造単位であり、構造単位 (I V) がテレフタル酸から生成した構造単位である場合 (以下、本発明におけるこのような液晶ポリエステル樹脂を (A-a) と表記する)、

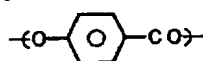
..... (1)



【0013】(ロ) 上記構造単位(III)が2, 6-ジヒドロキシナフタレンから生成した構造単位であり、構造単位(IV)がテレフタル酸から生成した構造単位である場合(以下、本発明におけるこのような液晶ポリエステル樹脂を(A-b)と表記する)。

【化 1 0】

9



..... (I)



..... (II)



..... (III)



..... (IV)

【0014】上記構造単位〔(I) + (II)〕は〔(I) + (II) + (III)〕の80~99モル%であることが好ましく、88~98モル%であることがより好ましい。また、構造単位(III)は〔(I) + (II) + (III)〕の20~1モル%が好ましく、12~2モル%であることが特に好ましい。また、構造単位(I) / (II)のモル比は75 / 25~95 / 5が好ましく、80 / 20~90 / 10がより好ましい。さらに、構造単位(II) / (III)のモル比は90 / 10~40 / 60が好ましく、85 / 15~45 / 5がより好ましい。この場合も構造単位(IV)は構造単位〔(II) + (III)〕と実質的に等モルである。(イ)、(ロ)何れの場合も上記の好ましい組成範囲を外れると流動性や耐熱性が損なわれる傾向がある。

【0015】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂(A)の製造方法については特に限定するものではなく、公知のポリエステルの重縮合方法に準じて製造できるが特に好ましい液晶ポリエステル樹脂(A-a)は1)の方法で、(A-b)は2)の方法で製造するのが

$$|T_m + 5.89x - 385.5| < 10 \dots (1)$$

$$|T_m + 7.70x - 374.4| < 10 \dots (2)$$

ここに(1)および(2)式中のxは構造単位(III)の〔(I) + (II) + (III)〕に対する割合(モル%)を示す。

【0017】本発明に使用する特に好ましい液晶ポリエステル樹脂(A-a)、(A-b)において構造単位(I)~(IV)の組成比が上記の条件を満足し、上記(1)および(2)式の融点を満足する場合にはポリマの組成分布、ランダム性が好ましい状態になり、流動性、成形品の耐熱性および機械特性のバランスが極めて優れたものとなり、高温時でもポリマの分解がほとんど起こらず好ましいものとなる。ここで、融点(T<sub>m</sub>)とは示差走査熱量計により、昇温速度20℃/分で測定した際に観測される吸熱ピーク温度、後述のT<sub>m2</sub>を指す。

【0018】また、前述の示差熱量測定においては、重合を完了したポリマを室温から融点以上の温度まで20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(以下T<sub>m1</sub>と略す)と、T<sub>m1</sub>の観測後T<sub>m1</sub> +

好ましい。

1) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルと無水酢酸およびテレフタル酸とポリエチレンテレフタレートポリマ、オリゴマ、またはビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートを反応させ、熔融状態で脱酢酸重合によって製造する方法。

2) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルと無水酢酸、2,6-ジアセトキシナフタレンおよびテレフタル酸を反応させ、熔融状態で脱酢酸重合によって製造する方法。

【0016】これらの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸ナトリウムおよび酢酸カリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を添加した方が好ましいときもある。かくして得られる、本発明に使用する特に好ましい液晶ポリエステル樹脂(A-a)の融点(T<sub>m</sub>,℃)は下記(1)式を、(A-b)の融点(T<sub>m</sub>,℃)は下記(2)式を満足するものが好ましい。

20℃の温度で5分間保持した後20℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(以下T<sub>m2</sub>と略す)の間に|T<sub>m1</sub> - T<sub>m2</sub>| ≤ 10℃の関係があるのが好ましく、|T<sub>m1</sub> - T<sub>m2</sub>| ≤ 6℃がより好ましい。この温度差が10℃以下の場合に、ポリマの構造が均一な状態であるといえる。

【0019】また、本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂(A)の対数粘度は、0.1g/dl濃度、60℃のペンタフルオロフェノール中で測定した値が、0.8~10.0dl/gが好ましい。対数粘度の値が0.8dl/g未満では機械的特性が不十分であり、10.0dl/gを越える場合は流動性が損なわれるため何れの場合も好ましくない傾向がある。また、特に好ましい液晶ポリエステル樹脂(A-a)の場合、1.0~3.0dl/gが好ましく、1.3~2.5dl/gが特に好ましく、液晶ポリエステル樹脂(A-b)の場合、3.0~10.0dl/gが好ましく、3.5~7.5dl/l

／g が特に好ましい。

【0020】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂 (A) の熔融粘度は100～2000ポイズが好ましく、特に100～1000ポイズが好ましい。なお、この熔融粘度は(融点(Tm) + 10)℃でずり速度1000 s<sup>-1</sup>の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0021】なお、本発明で使用する液晶ポリエステル樹脂 (A) を重縮合する際には上記構造単位 (I) ～

(IV) を構成する成分以外に、3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどの芳香族ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸、p-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸および芳香族イミド化合物などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0022】本発明における結晶性半芳香族ポリアミド樹脂は、(V) ヘキサメチレンテレフタルアミド単位、

(VI) ヘキサメチレンジアミド単位から形成される共重合ポリアミドであり、(V) / (VI) の共重合比率が重量比で30/70～59/41のものをいう。本発明によれば、半芳香族ポリアミド樹脂の共重合比率は重量比で30/70～59/41、好ましくは40/60～59/41の範囲にあることが必要である。(V) / (VI) の共重合比率が重量比で30/70よりも少ないとポリマ融点が低下するために、熱変形温度などの耐熱性が低下するので好ましくない。また、59/41重量比よりも多いとポリマ融点が高くなり耐熱性は向上するが加工温度が高くなりポリマが熱分解を起こすので好ましくない。

【0023】ここで用いられる半芳香族ポリアミド樹脂の重合度については特に制限がなく、通常1%硫酸溶液の25℃における相対粘度(η<sub>r</sub>)が1.5～5.0のあるものを任意に用いることができる。

【0024】本発明のアミド樹脂の製造法は特に制限されないが、通常の熔融重合、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の塩(6T塩)とヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩(66塩)の水溶液を150～320℃で加熱し、プレポリマーを作り、これをさらに融点以下の温度で固相重合する方法、あるいは熔融押出機で高

重合度化する方法、6T塩と66塩を融点以下の温度で直接固相重合する方法などが簡便で適している。

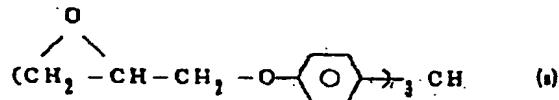
【0025】本発明の樹脂組成物のウエルド強度や衝撃強度をさらに向上させるには、エポキシ化合物やビスオキサゾリン化合物を添加したり、結晶性半芳香族ポリアミド樹脂を無水マレイン酸でグラフトさせることがより有効である。このエポキシ化合物としては下記構造式

(a) のエポキシ化合物のように下記構造式 (b) で示される化合物やビスフェノールAジグリシジルやオルトフェニルフェノールのグリシジルエーテルや下記構造式

(c) のビスフェノールA型のエポキシ化合物などのグリシジルエーテル類、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルやテトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、4-tert-ブチル安息香酸グリシジルエステル、脂肪族ジカルボン酸のグリシジルエステルなどのグリシジルエステル類、下記構造式 (d) のグリシジルエーテル・エステル類、メタクリル酸グリシジルを1～30重量%含有するエチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体やエチレン/メタクリル酸グリシジル/酢酸ビニル共重合体などのエポキシ基含有共重合体、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン類などが挙げられ、これらのうち(a)か4-tert-ブチル安息香酸グリシジルエステルが最も好ましい。

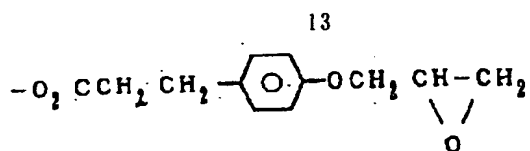
【0026】

【化11】



(xは水素、アルキル-O-、アリール-O-、アルキル-CO<sub>2</sub>-、アリール、-CO<sub>2</sub>-などを示し、Rは

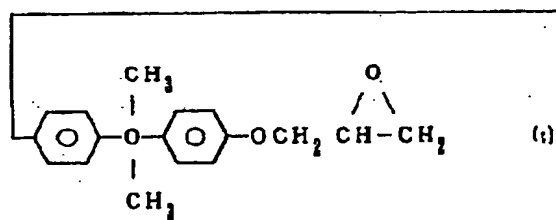
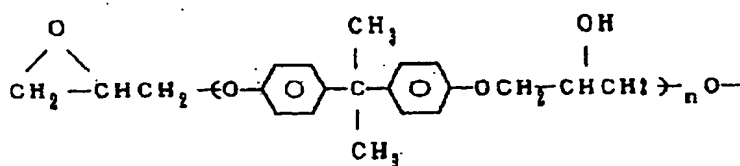
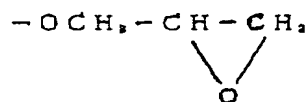
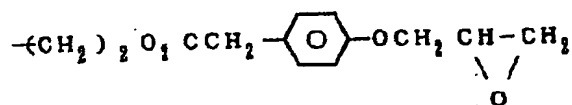
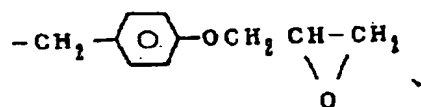
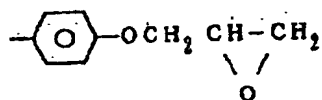
【化12】



などを示す)。

【0027】

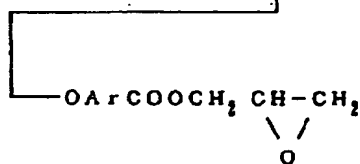
【化13】



(n=0~20)



【化14】



(d)

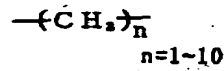
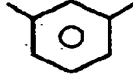
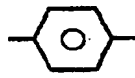
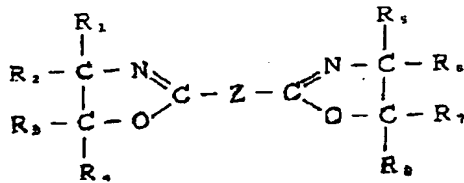
(Arは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、  
2, 6-ナフチレンなどを示し、nは0~20の整数で

ある。) このエポキシ化合物の添加量は0.01~20  
重量部であり、好ましくは0.1~2重量部である。



【0028】また、ビスオキサゾリン化合物としては下記化合物が好ましい。

【化15】



アルキル基または直接結合基を、 $R_1 \sim R_8$ は各々水素原子またはアルキル基を示す。

【0029】結晶性半芳香族ポリアミド樹脂をビスオキサゾリン化合物、エポキシ化合物、無水マレイン酸および無水フタル酸などで変性する方法は特に制限されないが、結晶性半芳香族ポリアミド樹脂とこれらの添加剤をヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどでドライブレンドした混合物を単軸又は二軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなど通常公知の熔融混合機を用いて結晶性半芳香族ポリアミド樹脂の融点以上でかつ融点+40℃以下の温度範囲で予め熔融混合する方法、あるいは上記混合物を液晶ポリエステル樹脂とそのまま成形機ホッパーに投入して熔融成形する方法が簡便で適している。

【0030】添加剤の添加量については結晶性半芳香族ポリアミド樹脂の0.01~20重量%、好ましくは0.03~10重量%添加するのが好ましい。添加量が少ないと効果が不十分であり、添加量が多すぎると成形品が変色したり、ブリードアウトして外観不良が発生するので好ましくない。

【0031】本発明の樹脂組成物に充填剤を添加することにより、異方性をさらに減少させ、耐熱性をさらに向上せしめることが可能である。充填剤としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石膏繊維、例えばステンレス繊維などの金属繊維、等の無機質繊維および炭素繊維などの繊維状充填剤およびワラストナイト、セリサイト、カオリン、クレー、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラスビーズ、窒化珪素、炭化珪素およびサロヤンなどの粉末ないし粒状の充填剤が挙げられる。

【0032】これらは中空であってもよい。たとえば中空ガラス繊維、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、カーボンバルーンなどである。また、上記の充填剤は必要によりシラン系およびチタン系などのカップリン

(ただし式中Zは【化16】)

グ剤で予備処理して使用してもよい。これら充填剤の添加量は、液晶ポリエステル樹脂(A)100重量部に對して0~200重量部の範囲であり、好ましくは10~150重量部の範囲である。200重量部を越えると、機械的性質や成形性の低下が著しくなるため好ましくない。

【0033】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で難燃剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤および離型剤、染料および顔料を含む着色剤、可塑剤および帯電防止剤等の通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。熱安定剤としては例えばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体などが、紫外線吸収剤としては例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾールおよびベンゾフェノンなどが、離型滑としては例えばモンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなどが、染料としては例えばニグロシンなどが、顔料としては例えば硫化カドミウム、フタロシアニンおよびカーボンブラックなどが夫々考えられる。

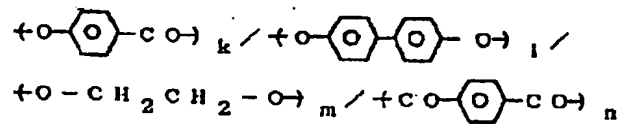
【0034】本発明の組成物は、熔融混練することが好ましく、例えば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、200~400℃の温度で熔融混練して組成物とすることができる。

【0035】以下、実施例により本発明を詳述する。

【参考例1】p-ヒドロキシ安息香酸466重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル84重量部、無水酢酸480重量部、テレフタル酸75重量部および固有粘度が約0.6dl/gのポリエチレンテレフタレート130重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、次ぎの条件で脱酢酸重縮合を行った。先ず窒素ガス雰囲気下に100~250℃で5時間、250~300℃で1.5時間反応させた後、300℃、1時間で0.5mmHgに減圧し、さらに2.25時間反応させ、重縮合を完成させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留め出

し、下記の理論構造式を有する液晶ポリエステル (A-a) を得た。

【化 17】

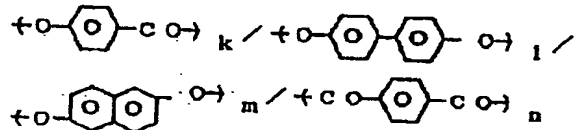


$k/l/m/n=75/10/15/25$

【0036】また、このポリマを偏向顕微鏡の試料台にのせ、昇温して、光学異方性の確認を行なった結果、264℃以上で良好な光学異方性を示し、融点 (DSC) は 294℃であった。このポリマの対数粘度 (0.1g/dl の濃度でペンタフルオロフェノール中、60℃で測定) は 1.96dl/g であり、304℃、ずり速度 1000/秒での用有粘度は 780ポイズであった。

【0037】〔参考例 2〕攪拌器、留出管を備えた反応容器に p-ヒドロキシ安息香酸 994 重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 223 重量部、2,6-ジアセトキシナフタレン 147 重量部、テレフタル酸 299 重量部および無水酢酸 1077 重量部を仕込み、次の条件で脱酢酸重縮合を行なった。まず、窒素ガス雰囲気下に 100~250℃で 5 時間、250~330℃で 1.5 時間反応させた後、330℃、1.5 時間で 0.5mmHg に減圧し、さらに 1.0 時間反応させ、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、下記の理論構造式を有する液晶ポリエステル (A-b) を得た。

【化 18】



$k/l/m/n=80/13.3/6.7/20$

【0038】また、このポリマを偏向顕微鏡の試料台にのせ、昇温して光学異方性の確認を行なった結果、303℃以上で良好な光学異方性を示し、融点 (DSC) は 325℃であった。このポリマの対数粘度 (0.1g/dl の濃度でペンタフルオロフェノール中、60℃で測定) は 4.86dl/g であり、ずり速度 1000/秒での溶解粘度は 430ポイズであった。

【0039】〔参考例 3〕ヘキサメチレンアンモニウムテレフタレート (6T塩) の 13 重量% 水溶液、ヘキサメチレンアンモニウムアジペート (66塩) を重量比が 35/65 の組成で濃縮缶に仕込み、窒素ガスで完全に置換した後、水蒸気圧 1.0kg/cm<sup>2</sup>-G に保ちつつ加熱濃縮して 60~70% 濃度の水溶液とした。次に、粘度安定剤などの通常の添加剤を加え、容量 0.1m<sup>3</sup> のバッチ式重合缶に移し、窒素ガスで置換した後、水蒸気圧 17.5kg/cm<sup>2</sup>-G の加圧下で加熱を続

けた。250~260℃に達した後、放圧を開始しさらに最高到達温度 (295℃) まで加熱を続けた。次に、この最高温度を保ち、放圧終了後 100~300mmHg の減圧下で 5~15 分間維持し重合を完結させ、得られた重合体を水中に吐出し、カッティングしペレット化した。得られたペレットは (B-a) の  $\eta_r$  は 2.5、融点は 278℃であった。

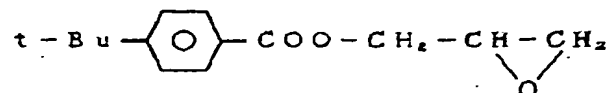
【0040】〔参考例 4〕テレフタル酸 5.89kg、ヘキサメチレンジアミンの 64.5 重量% 水溶液 6.37kg、66塩 10.00kg およびイオン交換水 6.34kg を 0.08m<sup>3</sup> のバッチ式加圧重合缶に仕込み、窒素置換を充分行なった後、水蒸気圧 17.5kg/cm<sup>2</sup>-G の加圧下で加熱を続けた。攪拌しながら 4 時間かけて 240℃に昇温した後、さらに 240℃で 1 時間反応を進行させた後攪拌を止め重合缶底部から差圧 15kg/cm<sup>2</sup>-G で反応混合物を抜き出した。得られた低次縮合物の融点は 301℃、 $\eta_r$  は 1.3 であった。この低次縮合物を 120℃で 24 時間真空乾燥した後、30mmφ のベント式二軸押出機で融点より 20℃ 高い温度で高重合度化した。得られたペレット (B-b) の  $\eta_r$  は 2.5 であった。

【0041】〔参考例 5〕6T塩フレーク 2.9kg と 66塩フレーク 2.1kg を森山製作所製 DS3-7.5 型ニーダーに入れ、窒素ブロー (31/分) しながら 240℃まで約 6 時間かけて昇温した。240℃に 2 時間保持した後、さらに 260℃に昇温し 3 時間この温度を保持した後、室温まで冷却した。得られたものは融点 315℃、 $\eta_r=2.7$  の白色の塊状ポリマ (B-c) であった。

【0042】

【実施例 1】参考例 1 の液晶ポリエステル樹脂 (A-a) 20~80 重量部と参考例 3 の結晶性半芳香族ポリアミド (B-a) 80~20 重量部、ガラス繊維 43 重量部および下記エポキシ化合物 0.4 重量部をリボンブレンダーで混合した後、300℃に設定した 400mmφ のベント付押出機を使用し、熔融混練してペレット化した。

【化 19】



【0043】このペレットを住友ネスター射成形機プロマット 40/25 (住友重機械工業 (株) 製) に供

し、シリンダー温度 300℃、金型温度 90℃の条件で ASTM No. 4 ダンベルをゲートがダンベルの一端にある通常の金型（ダンベル I）とゲートがダンベルの両端にあるウェルド金型（ダンベル II）の両者を用いて成形した。その後、ASTM D638 規格に従いダンベルの引張強度を測定し、ダンベル I に対するダンベ

ル II の引張強度（ダンベル II / ダンベル I）をウェルド強度保持率とした。また、1/8" × 1/2" × 5" の熱変形温度測定用テストピースを作成し、ASTM D648 規格に従い熱変形温度（18.6 kg/cm<sup>2</sup>）を測定した。結果を表 1 に示す。

【表 1】

実施例 1 ケース	液晶ポリエステル (A-a) (部)	結晶性半芳香族 ポリアミド (B-a) (部)	ウェルド 強度保持 率 (%)	熱変形 温度 (℃)
1	20	80	42	257
2	50	50	30	249
3	80	20	31	245

【0044】

【実施例 2】参考例 2 の液晶ポリエステル樹脂（A-b）50 重量部と参考例 4 および 5 の結晶性半芳香族ポリアミド（B-b）、（B-c）50 重量部、ガラス繊維 43 重量部および無水マレイン酸 2 重量部をリボンブ

レンダーで混合後、実施例 1 と同様に熔融混練ペレット化した後、射出成形し、ウェルド強度保持率および熱変形温度を測定した。結果を表 2 に示す。

【表 2】

実施例 2 ケース	液晶ポリエス テル (部) (A-b)	結晶性半芳香族ポリ アミド (部)		ウェルド 強度保持 率 (%)	熱変形 温度 (℃)
		(B-b)	(B-c)		
1	50	50		34	273
2	50		50	37	278

【0045】【比較例 1, 2】参考例 1 および 2 の液晶ポリエステル樹脂（A-a）および（A-b）100 重量部にガラス繊維 43 重量部をリボンブレンダーで混合した後、実施例 1 と同様に熔融混練ペレット化し、これ

を射出成形してウェルド強度及び熱変形温度を測定した。結果を表 3 に示す。

【表 3】

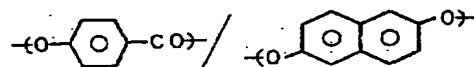
比較例	液晶ポリエス テル	ウェルド強度 保持率 (%)	熱変形温度 (℃)
1	(A-a)	17	238
2	(A-b)	19	260

結晶性半芳香族ポリアミドを添加しない場合は、実施例に比べてウェルド強度保持率及び熱変形温度の低いことがわかる。

【0046】【比較例 3】実施例 1 の液晶ポリエステル樹脂（A-a）の代わりに下記構造単位からなるヘキストーセラニーズ社の液晶ポリエステル樹脂（VECTRA）A900 を用いて熔融混練ペレット化した後、成形

してウェルド強度および耐熱性の評価を行なった。

【化 20】



結果を表 4 に示す。

【表 4】

21

22

ケース	液晶ポリエステル ( V E C T R A ) A 9 0 0 ( 部 )	結晶性半芳香族 ポリアミド ( B - a ) ( 部 )	ウェルド 強度保持 率 ( % )	熱変形 温度 ( ° C )
1	2 0	8 0	2 5	2 3 9
2	5 0	5 0	8	2 3 6
3	8 0	2 0	7	2 3 2

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】 上述の如く、本発明液晶ポリエステル樹脂組成物は、ウェルド強度に優れており、かつ、耐熱性

に優れ、加えて、成形性に優れており、エンジニアリング樹脂として好適であり、多様な用途に使用しうる有望な組成物である。

【手続補正書】

【提出日】 平成 3 年 8 月 2 9 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 発明の名称

【補正方法】 変更

【補正内容】

【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂組成物